

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2004 年 3 月 4 日 (04.03.2004)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2004/018545 A1

- (51) 国際特許分類<sup>7</sup>: C08G 73/10, [CN/JP]; 〒319-1541 茨城県 北茨城市磯原町磯原 5-54-202 Ibaraki (JP). 林 正 添 (LIN, Jenq-Tain) [--/JP]; 〒319-1541 茨城県 北茨城市磯原町磯原 6-94 Ibaraki (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2003/008484
- (22) 国際出願日: 2003 年 7 月 3 日 (03.07.2003)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願 2002-239145 2002 年 8 月 20 日 (20.08.2002) JP  
特願 2002-326599 2002 年 11 月 11 日 (11.11.2002) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本メクトロン株式会社 (NIPPON MEKTRON, LIMITED) [JP/JP]; 〒105-8585 東京都 港区芝大門一丁目 12-15 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 左 敏 (ZUO, Min)
- (74) 代理人: 吉田 俊夫, 外 (YOSHIDA, Toshio et al.); 〒150-0022 東京都 渋谷区恵比寿南一丁目 21-11 ヒルサイド恵比寿 202 吉田特許事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),

[続葉有]

(54) Title: NOVEL POLYIMIDE COPOLYMER AND METAL LAMINATE COMPRISING THE SAME

(54) 発明の名称: 新規ポリイミド共重合体およびその金属積層体

(57) Abstract: A novel polyimide copolymer which is a copolymer of two types of tetracarboxylic acid dianhydrides consisting of (A) isopropylidene-bis(4-phenyleneoxy-4-phthalic acid) dianhydride and (B) 3, 3', 4, 4'-biphenyl tetracarboxylic acid dianhydride with two or three types of diamines consisting of one diamine of (C) 6-amino-2-(p-aminophenyl)benzimidazol and (D) at least one of bis(4-aminophenyl)ether (D<sub>1</sub>) and phenylene diamine (D<sub>2</sub>); and a metal laminate comprising a metal foil and, laminated thereon, the polyimide copolymer.

(57) 要約:

(A) イソプロピリデンビス (4-フェニレンオキシ-4-フタル酸) 二酸無水物および (B) 3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物よりなる 2 種類のテトラカルボン酸二無水物と (C) 6-アミノ-2-(p-アミノフェニル)ベンズイミダゾールよりなる 1 種類のジアミンまたはこれと (D) ビス (4-アミノフェニル) エーテル (D<sub>1</sub>) およびフェニレンジアミン (D<sub>2</sub>) の少なくとも 1 種類よりなる 2 種類または 3 種類のジアミンとの共重合体である新規ポリイミド共重合体およびそれを金属箔上に積層せしめた金属積層体。



OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 *PCT* ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

添付公開書類:

— 国際調査報告書

## 明 細 書

新規ポリイミド共重合体およびその金属積層体

## 5 技術分野

本発明は、新規ポリイミド共重合体およびその金属積層体に関する。更に詳しくは、フレキシブルプリント配線基板用フィルムとして好適に用いられる新規ポリイミド共重合体およびその金属積層体に関する。

## 10 背景技術

従来、フレキシブルプリント配線基板等の基板は、エポキシ樹脂、ポリウレタン樹脂等の接着剤を用いて、金属箔と芳香族ポリイミドフィルムとを貼り合わせることによって製造されることが多い。しかしながら、これらの接着剤を用いて製造されたフレキシブルプリント配線基板は、

- 15 その後熱圧着履歴、半田工程で高熱を加えた際の接着剤の剥れやドリル工程におけるスミア発生などの接着剤に起因する問題がみられ、さらに冷却後に基板のカール、ねじれ、そり等を生じて、特に微細パターンの製造に支障をきたすという欠点もみられる。

- これらの問題は、導体と絶縁材との線膨張係数の差に起因するので、  
20 接着剤の耐熱性を向上させることが提案されている。根本的には、接着剤層を無くせば、接着剤層に起因するこれらの諸問題を解決することができるばかりではなく、ポリイミドフィルムと接着剤とを貼り合わせるという手間も省くことができる。

- こうした観点から、ポリイミド前駆共重合体であるポリアミック酸を  
25 直接金属導体に塗布し、加熱してポリイミド化することによって金属積層体形成を行っているものもあるが、この方法で得られた金属積層体は

寸法安定性が悪く、またカールが発生することが知られている。

こうした欠点を避けるため、特公平5-22399号公報、同6-93537号公報、同7-39161号公報などには、低熱膨張性ポリイミド樹脂層と他のポリイミド樹脂層との複数層を導体上に形成させた、寸法安定性、接着性、エッチング後の平面性、カールの発生低減性などにすぐれた金属積層体が記載されているが、ここで得られる金属積層体は、ポリイミド前駆共重合体を2種類または3種類用い、その共重合体溶液を多層絶縁塗布したり、形成される各ポリイミド樹脂層の厚み比が特定されるなど、金属積層体の製造が煩雑になるのを避けることができない。

10 金属導体上に1種類のポリイミド共重合体層を直接積層させた金属積層体が、既に本出願人によって提案されている(WO 01/29136)。ここで用いられているポリイミド共重合体は、イソプロピリデンビス(4-フェニレンオキシ-4-フタル酸)二無水物と6-アミノ-2-(p-アミノフェニル)ベンズイミダゾールとの共重合体であり、これらの各成分を縮重合して

15 得られたポリイミド共重合体は、それ自身が高接着強度を有しており、接着剤層を介することなく金属箔と接合させても、ピール強度の点で満足される金属積層体を与えることができ、しかも半田耐熱性の点でもすぐれているが、線膨張係数や加熱収縮率を低下させ、耐カール性を改善することを目的とするものではなかった。

20

#### 発明の開示

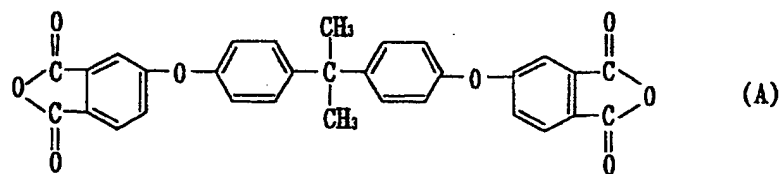
本発明の目的は、金属導体上に1種類のポリイミド共重合体層を形成させた金属積層体において、ポリイミド共重合体の線膨張係数や加熱収縮率を低下させることによりあるいは導体とポリイミド共重合体との線

25 膨張係数や加熱収縮率を近付けることにより、熱履歴を加えても金属積層体にカール、ねじれ、そり等が発生するのを有効に抑制し、しかも十

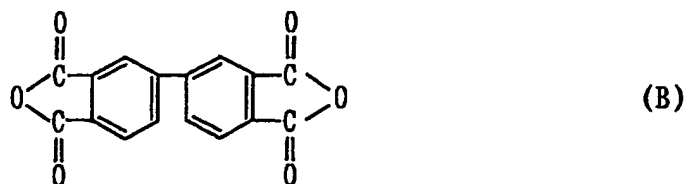
分なる接着強度や寸法安定性を有するフレキシブルプリント配線基板を与え得るポリイミド共重合体およびその金属積層体を提供することにある。

- かかる本発明の目的は、(A) イソプロピリデンビス(4-フェニレンオキシ-4-フタル酸)二酸無水物および(B) 3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物よりなる2種類のテトラカルボン酸二無水物と(C) 6-アミノ-2-(p-アミノフェニル)ベンズイミダゾールよりなる1種類のジアミンまたはこれと(D) ビス(4-アミノフェニル)エーテル(D<sub>1</sub>)およびフェニレンジアミン(D<sub>2</sub>)の少なくとも1種よりなる2種類または3種類のジアミンとの共重合体である新規ポリイミド共重合体およびそれを金属箔上に積層せしめた金属積層体によって達成される。この新規ポリイミド共重合体は、フィルム形成能を有する。

- 本発明に係る新規ポリイミド共重合体の合成に用いられるテトラカルボン酸二無水物としては、(A) イソプロピリデンビス(4-フェニレンオキシ-4-フタル酸)二酸無水物



および(B) 3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物

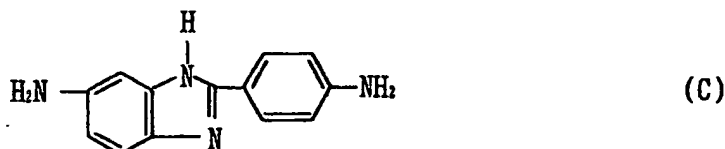


の2種類の酸二無水物が用いられる。

- (A)成分と(B)成分とは、(A)成分10～80モル%、好ましくは20～60モル%に対し(B)成分が90～20モル%、好ましくは80～40モル%の割合で用いられる。(A)成分の割合がこれよりも多く用いられると、金属積層体の形成時にカールが大きくなり、また線膨張係数や加熱収縮率も大きくなる。一方、(A)成分がこれよりも少ない割合で用いられると、形成されるフィルムが脆くなるばかりではなく、金属積層体における接着強度の発現がみられなくなる。
- 5

- なお、本発明の目的を妨げない範囲内において、他のテトラカルボン酸二無水物の併用は許容される。
- 10

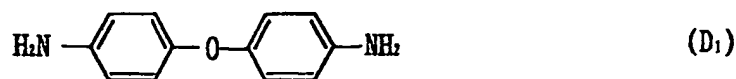
これら2種類のテトラカルボン酸二無水物と反応してポリイミド共重合体を形成するジアミンとしては、(C) 6-アミノ-2-(p-アミノフェニル)ベンズイミダゾール

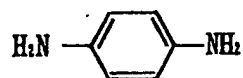


- 15 が用いられる。

【0012】

このジアミン化合物(C)は、(D) ビス(4-アミノフェニル)エーテル(D<sub>1</sub>)およびフェニレンジアミン、例えばp-フェニレンジアミン(D<sub>2</sub>)の少くとも1種



(D<sub>1</sub>)

と併用することができる。

ジアミン化合物(D)としてビス(4-アミノフェニル)エーテル(D<sub>1</sub>)が用いられる場合には、(C)成分が60モル%以上、好ましくは70~90モル%  
5 に対し(D<sub>1</sub>)成分が40モル%以下、好ましくは30~10モル%の割合で用いられる。(C)成分に対し(D<sub>1</sub>)成分をこれ以上の割合で用いると、金属積層体の形成時にカールが大きくなり、また線膨張係数も大きくなる。

また、ジアミン化合物(D)としてフェニレンジアミン(D<sub>2</sub>)を用いた場合には、(C)成分が20モル%以上、好ましくは30~50モル%に対し(D<sub>2</sub>)  
10 成分が80モル%以下、好ましくは70~50モル%の割合で用いられる。(C)成分に対し(D<sub>2</sub>)成分をこれ以上の割合で用いると、金属積層体の形成時にカールが大きくなる。

さらに、ジアミン化合物(D)としてビス(4-アミノフェニル)エーテル(D<sub>1</sub>)とフェニレンジアミン(D<sub>2</sub>)とが併用された場合には、ジアミン化合物(D<sub>1</sub>)と(D<sub>2</sub>)との使用割合にもよるが、一般には(C)成分25モル%以上  
15 に対し(D<sub>1</sub>)成分と(D<sub>2</sub>)成分との合計量が75モル%以下であって、金属積層体の形成時に大きなカールを生じさせないようなモル比で(C)成分と(D)成分両者とが用いられる。

なお、本発明の目的を妨げない範囲内において、他のジアミン化合物  
20 の併用は許容される。

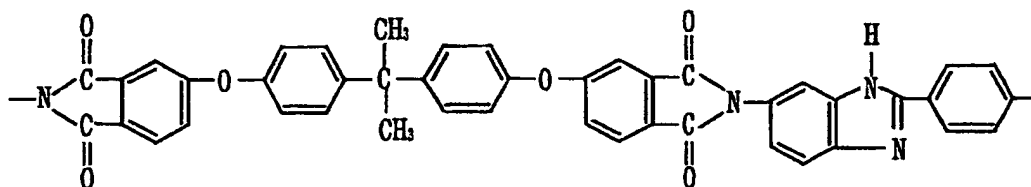
テトラカルボン酸二無水物とジアミンとの反応は、好ましくはN-メチロ-2-ピロリドン溶媒中で行われるが、この他にはジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、 $\pi$ -クレゾール等の極性溶媒中でも行われる。実際には、テトラカルボン酸二無水物混合物の極性溶媒溶液中に約0~6

0℃でジアミン(混合物)またはその極性溶媒溶液を滴下し、その後約0～60℃で約0.5～5時間程度反応させ、ポリイミド前駆共重合体であるポリアミック酸を形成させる。

- このポリアミック酸の極性溶媒溶液を、銅箔によって代表される金属箔上に塗布し、溶媒を乾燥させた後、加熱してポリイミド化反応を行なう。ポリイミド化のための脱水環化反応を促進させるため、約150～450℃、好ましくは約200～400℃の温度に加熱された乾燥炉を通すことによって、実質的に溶媒を含まない金属積層体を形成させることができる。
- なお、ポリアミック酸の極性溶媒としては、ポリイミド前駆共重合体の合成反応に使用された極性溶媒をそのまま使用することができ、好ましくはN-メチル-2-ピロリドンが用いられる。

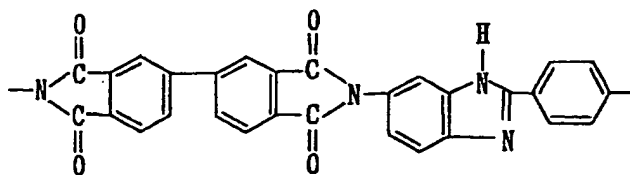
#### 【0015】

テトラカルボン酸二無水物(A)とジアミン(C)との反応により、次のような繰り返し単位を有するポリイミド共重合体を得られる。



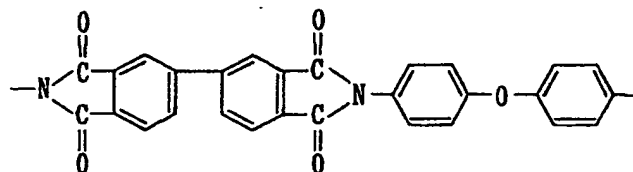
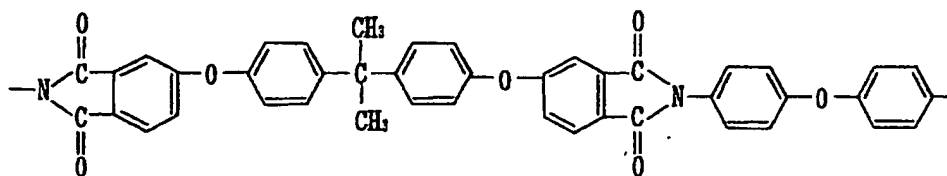
15

また、テトラカルボン酸二無水物(B)とジアミン(C)との反応により、上記繰り返し単位に加えて、次のような繰り返し単位を有するポリイミド共重合体を得られる。



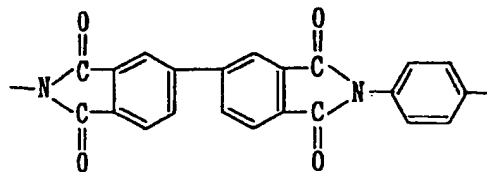
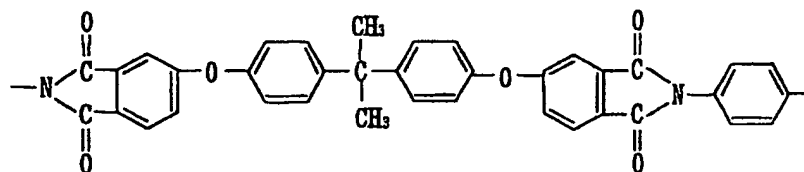


さらに、ジアミン(C)と共にジアミン(D<sub>1</sub>)を用いた場合には、テトラカルボン酸二無水物(A)および同(B)との反応により、次のような繰り返し単位を有するポリイミド共重合体を得られる。



5

また、ジアミン(C)と共にジアミン(D<sub>2</sub>)を用いた場合には、テトラカルボン酸二無水物(A)および同(B)との反応により、次のような繰り返し単位を有するポリイミド共重合体を得られる。



10

このような繰り返し単位を有するポリイミド共重合体は、各種溶媒に不溶性のため、分子量または粘度を測定することができず、これらの値の範囲を特定することはできないが、フィルム形成能を有する分子量を有していることは確かである。なお、ポリイミド前駆共重合体を形成し

ているものと考えられるポリアミック酸の段階では、一定の固形分濃度を有する反応混合物溶液の粘度を測定することは可能であるが、その粘度は反応時間などによって変り得る性質のものである。

また、前記W0 01/29136公報に記載されているイソプロピリデンビス  
5 (4-フェニレンオキシ-4-フタル酸)二酸無水物と6-アミノ-2-(p-アミノフェニル)ベンズイミダゾールとを縮重合して得られたポリイミド共重合体は、それ自身がジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、m-クレゾール等の溶媒に可溶性であり、この共重合体溶液を金属箔に塗布することにより、ピール強度の点で満足され  
10 る金属積層体を形成させることができる。

これに対して、6-アミノ-2-(p-アミノフェニル)ベンズイミダゾールと縮重合される二酸無水物として、イソプロピリデンビス(4-フェニレンオキシ-4-フタル酸)二酸無水物と共に3,3',4,4'-ビフェニルテトラ  
15 カルボン酸二無水物を用いて得られた本発明のポリイミド共重合体は、上述の如く各種溶媒に不溶性であり、これを金属箔に積層して得られる金属積層体は耐カール性にすぐれ、また線膨張係数や加熱収縮率も改善されている。

このようにして形成された金属積層体から金属箔を剥離させることにより、機械的強度や熱的寸法安定性にすぐれた厚さ約5~50 $\mu$ m程度のポリイミド共重合体フィルムを得ることもできる。  
20

発明を実施するための最良の形態

次に、実施例について本発明を説明する。

#### 実施例 1

25 攪拌装置を備えた容量10Lの四口フラスコ中に、窒素置換雰囲気下で、  
(A) イソプロピリデンビス(4-フェニレンオキシ-4-フタル酸)二酸無水

物520.1g(1.0モル)および(B) 3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン  
酸二無水物294.0g(1.0モル)をN-メチル-2-ピロリドン7150ml中に溶解さ  
せた溶液を仕込み、そこに(C) 6-アミノ-2-(p-アミノフェニル)ベンズ  
イミダゾール448.0g(2.0モル)を60℃をこえない温度に保持しながら仕  
5 込み、室温で3時間攪拌して、ワニス状ポリイミド前駆共重合体溶液(2  
5℃における粘度7900cps、固形分濃度15重量%)を8245g得た。

ロール状の電解銅箔(古河電工製品;厚さ10 $\mu$ m)の粗化処理面に、リバ  
ース式ロールコートを用いて、上記ポリイミド前駆共重合体溶液を18 $\mu$   
mの塗布厚で塗布し、120℃の熱風乾燥炉で連続的に溶媒を除去した後、  
10 10分間かけて400℃迄昇温させて熱処理し、銅箔上にポリイミド層を12.  
5 $\mu$ mの膜厚で形成させた。

#### 実施例 2

実施例1において、(A)成分量を260.0g(0.5モル)に、(B)成分量を441.  
0g(1.5モル)に、N-メチル-2-ピロリドン量を6510mlにそれぞれ変更し、  
15 ワニス状ポリイミド前駆共重合体溶液(8200cps、15重量%)を7572g得た。  
このポリイミド前駆共重合体溶液を用いてのポリイミド積層銅箔の製造  
が、実施例1と同様に行われた。

#### 実施例 3

実施例2において、N-メチル-2-ピロリドン量を6520mlに、(C)成分量  
20 を403.2g(1.8モル)にそれぞれ変更し、また(D<sub>1</sub>) ビス(4-アミノフェニ  
ル)エーテル40.0g(0.2モル)を追加して用い、ワニス状ポリイミド前駆  
共重合体溶液(5500cps、15重量%)を7470g得た。このポリイミド前駆共  
重合体溶液を用いてのポリイミド積層銅箔の製造が、実施例1と同様に  
して行われた。

#### 25 実施例 4

実施例3において、N-メチル-2-ピロリドン量を6200mlに、(C)成分量

を313.6g(1.4モル)に、(D<sub>1</sub>)成分量を80.0g(0.6モル)にそれぞれ変更し、ワニス状ポリイミド前駆共重合体溶液(3800cps、15重量%)を7221g得た。このポリイミド前駆共重合体溶液を用いてのポリイミド積層銅箔の製造が、実施例1と同様にして行われた。

- 5 以上の各実施例で得られた銅箔/ポリイミド積層体およびこれをエッチングして銅箔部分を除去した後のポリイミドフィルムについて、次の各項目の測定を行った。

10 ガラス転移温度(T<sub>g</sub>)：パーキンエルマー製動的粘弾性アナライザーDMe 7eで測定した動的粘弾性より、単位をPaとする損失弾性率E''の値を求め、E''の最高値をT<sub>g</sub>とする

15 線膨張係数(100~200℃)(CTE)：10×10cmの積層体をエッチングして得られたフィルムを400℃に加熱して応力緩和したサンプルを、TMA装置に取り付け、荷重2g、サンプル長さ20mm、昇温速度10℃/分の引張モードで測定

接着強度：1×10cmの積層体について、JIS C-6481に準拠して測定

20 引張強さ、破断時伸び：10×20cmの積層体をエッチングして得られたフィルムについて、ASTM D-882-83に準拠して測定

25 吸水率：11×11cmの積層体をエッチングして得られたフィルムについて、150℃で60分乾燥し(乾燥重量W<sub>1</sub>)、23℃の蒸留水に24時間浸せきした後(浸せき重量W<sub>2</sub>)の重量変化(W<sub>2</sub> - W<sub>1</sub>)/W<sub>1</sub>×100として測定

エッチング後収縮率：JIS C-6481に準拠して、エッチング前後の

MD方向およびTD方向の寸法変化率を求めた

加熱後収縮率：10×20cmの積層体をエッチングして得られたフィ

ルムについて、150℃の熱風オープン中で30分間

5 加熱処理し、その前後のMD方向およびTD方向の寸  
法変化率を求めた

カール：5×5cmの積層体を、水平台上に凹状態になるように静か

に置き、特に外力を加えずに、その状態を目視で観察

測定および観察結果は、次の表1に示される。

10

表 1

測定・観察項目		実-1	実-2	実-3	実-4
Tg	(°C)	306	323	318	301
CTE	(ppm/°C)	32	17	23	32
接着強度	(Kg/cm)	1.80	1.92	1.85	1.90
15 引張強さ	(MPa)	164	244	237	240
破断時伸び	(%)	46	36	47	66
吸水率	(%)	2.98	3.36	3.05	2.27
エッチング後収縮率					
MD方向	(%)	-0.05	0.099	0.067	-0.054
20 TD方向	(%)	-0.118	0.061	0.048	-0.084
加熱後収縮率					
MD方向	(%)	-0.165	0.121	0.037	-0.086
TD方向	(%)	-0.181	0.05	0.013	-0.107
カール					
25 積層体		平ら	平ら	平ら	平ら
比較例 1					

実施例1において、(A)成分を用いずに(B)成分量を588.0g(2.0モル)に、  
N-メチル-2-ピロリドン量を5870mlにそれぞれ変更し、ワニス状ポリイ  
ミド前駆共重合体溶液(6450cps、15重量%)を6699g得た。このポリイミ  
ド前駆共重合体溶液を用いてのポリイミド積層銅箔の製造が、実施例1  
5 と同様にして行われた。

#### 比較例 2

実施例1において、(A)成分量を936.0g(1.8モル)に、(B)成分量を58.8  
g(0.2モル)に、N-メチル-2-ピロリドン量を8170mlにそれぞれ変更し、  
ワニス状ポリイミド前駆共重合体溶液(2500cps、15重量%)を9234g得た。  
10 このポリイミド前駆共重合体溶液を用いてのポリイミド積層銅箔の製造  
が、実施例1と同様にして行われた。

#### 比較例 3

実施例3において、N-メチル-2-ピロリドン量を6400mlに、(C)成分量  
を224.0g(1.0モル)に、(D<sub>1</sub>)成分量を200.0g(1.0モル)にそれぞれ変更し、  
15 ワニス状ポリイミド前駆共重合体溶液(2700cps、15重量%)を7375g得た。  
このポリイミド前駆共重合体溶液を用いてのポリイミド積層銅箔の製造  
が、実施例1と同様にして行われた。

#### 比較例 4

実施例3において、N-メチル-2-ピロリドン量を6270mlに、(C)成分量  
20 を44.8g(0.2モル)に、(D<sub>1</sub>)成分量を360.0g(1.8モル)にそれぞれ変更し、  
ワニス状ポリイミド前駆共重合体溶液(7900cps、15重量%)を6981g得た。  
このポリイミド前駆共重合体溶液を用いてのポリイミド積層銅箔の製造  
が、実施例1と同様にして行われた。

以上の各比較例で得られた銅箔/ポリイミド積層体およびこれをエッ  
25 チングして銅箔部分を除去した後のポリイミドフィルムについて、実施  
例1~4と同様の測定および観察が行われた。測定および観察結果は、次

の表2に示される。なお、比較例1においては、エッチング後のフィルムが脆いため、エッチング後収縮率および加熱後収縮率の測定ができなかった。

表 2

5	測定・観察項目	比-1	比-2	比-3	比-4
	Tg (°C)	341	301	276	266
	CTE (ppm/°C)	6.5	48	39	47
	接着強度 (Kg/cm)	0.5	—	—	—
	引張強さ (MPa)	329	133	191	185
10	破断時伸び (%)	20	60	62	80
	吸水率 (%)	3.75	2.61	1.93	1.20
	エッチング後収縮率				
	MD方向 (%)	—	-0.163	-0.136	-0.285
	TD方向 (%)	—	-0.228	-0.242	-0.270
15	加熱後収縮率				
	MD方向 (%)	—	-0.404	-0.237	-0.401
	TD方向 (%)	—	-0.411	-0.346	-0.495
	カール				
	積層体	大	大	大	大
20	実施例 5				

攪拌装置を備えた容量10Lの四口フラスコ中に、窒素ガス置換雰囲気下で、(A)イソプロピリデンビス(4-フェニレンオキシ-4-フタル酸)二酸無水物208.0g(0.4モル)と(B) 3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物470.4g(1.6モル)とをN-メチル-2-ピロリドン5460mlに溶解させた溶液を仕込み、そこに(C) アミノ-2-(p-アミノフェニル)ベンズイミダゾール134.4g(0.6モル)と(D<sub>2</sub>) p-フェニレンジアミン152.2g(1.4モ

ル)との混合物を30℃をこえない温度に保ちながら添加し、室温下で3時間攪拌して、ポリイミド前駆共重合体溶液(固形分濃度15重量%、25℃における粘度2150cps)6420gを得た。

- このポリイミド前駆体ワニスを、厚さ10 $\mu$ mのロール状電解銅箔(古河  
5 電工製品)の粗化処理面にリバース式ロールコータを用いて塗布厚18 $\mu$ m  
となるように連続塗布し、120℃の熱風乾燥炉中で溶剤を連続的に除去  
した後、10分間かけて400℃迄昇温させてポリイミド化のための熱処理  
を行い、ポリイミド層の厚みが12.5 $\mu$ mで、カールのない銅箔/ポリイミ  
ド積層体を得た。

#### 10 実施例 6

- 実施例5において、N-メチル-2-ピロリドン量を5730mlに、(C)成分量  
を224.0g(1.0モル)に、(D<sub>2</sub>)成分量を108.0g(1.0モル)にそれぞれ変更し、  
ポリイミド前駆共重合体溶液(固形分濃度15重量%、粘度1850cps)6736g  
を得た。このポリイミド前駆体ワニスをを用いてのカールのない銅箔/ポ  
15 リイミド積層体の製造も、実施例5と同様に行われた。

#### 実施例 7

- 実施例5において、(A)成分量を260.0g(0.5モル)に、(B)成分量を441.  
0g(1.5モル)に、N-メチル-2-ピロリドン量を5720mlに、(C)成分量を179.  
2g(0.8モル)に、(D<sub>2</sub>)成分量を129.2g(1.2モル)にそれぞれ変更し、ポリ  
20 イミド前駆共重合体溶液(固形分濃度15重量%、粘度2180cps)6723gを得  
た。このポリイミド前駆体ワニスをを用いてのカールのない銅箔/ポリイ  
ミド積層体の製造も、実施例5と同様に行われた。

#### 実施例 8

- 実施例5において、(A)成分量を260.0g(0.5モル)に、(B)成分量を441.  
25 0g(1.5モル)に、N-メチル-2-ピロリドン量を5850mlに、(C)成分量を224.  
0g(1.0モル)に、(D<sub>2</sub>)成分量を108.0g(1.0モル)にそれぞれ変更し、ポリ



イミド前駆共重合体溶液(固形分濃度15重量%、粘度2300cps)6880gを得た。このポリイミド前駆体ワニスを用いてのカールのない銅箔/ポリイミド積層体の製造も、実施例5と同様に行われた。

#### 実施例 9

- 5 攪拌装置を備えた容量10Lの四口フラスコ中に、窒素ガス置換雰囲気下で、(A)イソプロピリデンビス(4-フェニレンオキシ-4-フタル酸)二酸無水物156.0g(0.3モル)および(B) 3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物500.0g(1.7モル)をN-メチル-2-ピロリドン5800mlに溶解させた溶液を仕込み、そこに(C) アミノ-2-(p-アミノフェニル)ベンズ
- 10 イミダゾール180.0g(0.8モル)、(D<sub>1</sub>)ビス(4-アミノフェニル)エーテル120.0g(0.6モル)および(D<sub>2</sub>) p-フェニレンジアミン64.0g(0.6モル)との混合物を30℃をこえない温度に保ちながら添加し、室温下で3時間攪拌して、ポリイミド前駆共重合体溶液(固形分濃度15重量%、25℃における粘度5500cps)6800gを得た。このポリイミド前駆体ワニスを用いての
- 15 カールのない銅箔/ポリイミド積層体の製造も、実施例5と同様に行われた。

#### 比較例 5

- 実施例5において、(A)成分を用いずに、(B)成分量を588.0g(2.0モル)に、N-メチル-2-ピロリドン量を5260mlに、(C)成分量を134.4g(0.6モル)に、(D<sub>2</sub>)成分量を86.4g(0.8モル)にそれぞれ変更すると共に、ジアミン化合物としてさらにビス(4-アミノフェニル)エーテル120.0g(0.6モル)を用いて、ポリイミド前駆共重合体溶液(固形分濃度15重量%、粘度3200cps)6182gを得た。このポリイミド前駆体ワニスを用いての銅箔/ポリイミド積層体の製造も、実施例5と同様に行われた。

#### 25 比較例 6

実施例5において、(C)成分を用いずに、N-メチル-2-ピロリドン量を5

060mlに、(D<sub>2</sub>)成分量を216.0g(2.0モル)にそれぞれ変更し、ポリイミド前駆共重合体溶液(固形分濃度15重量%、粘度1000cps)5963gを得た。このポリイミド前駆体ワニスを用いての銅箔/ポリイミド積層体の製造も、実施例5と同様に行われた。

- 5 以上の実施例5～9および比較例5で得られた銅箔/ポリイミド積層体およびこれをエッチングして銅箔部分を除去した後のポリイミドフィルムについて、実施例1～4と同様の測定および観察が行われた。なお、弾性率の測定およびカールの評価は、次のようにして行われた。

弾性率：10×20cmの積層体をエッチングして得られたフィルムに

- 10 ついて、ASTM D-882-83 に準拠して測定

カール：5×5cmの積層体、それをエッチングした後のフィルムお

よびそのフィルムを150℃で1時間加熱処理したものを、

それぞれ水平台上に凹状態になるように静かに置き、特

に外力を加えずに、その状態を目視で観察

- 15 測定および観察結果は、次の表3に示される。なお、比較例6においては、エッチング後フィルムが切れてしまったため、接着強度(0.3Kg/cm)以外の各項目の測定はできず、また積層体自体にカールがみられた。

表 3

	測定・観察項目	実-5	実-6	実-7	実-8	実-9	比-5
20	Tg (°C)	312	330	311	321	304	329
	CTE (ppm/°C)	21	19	23	23	25	18
	接着強度 (Kg/cm)	1.2	1.5	1.1	1.2	1.0	1.2
	弾性率 (GPa)	4.8	3.8	4.2	3.9	4.2	4.1
	引張強さ (MPa)	256	204	202	193	198	239
25	破断時伸び (%)	47	30	38	32	48	42
	吸水率 (%)	2.3	3.0	2.3	2.8	2.1	3.0

## エッチング後収縮率

MD方向	(%)	0.049	0.085	0.023	0.043	-0.013	0.069
------	-----	-------	-------	-------	-------	--------	-------

TD方向	(%)	0.060	0.109	0.035	0.049	-0.011	0.076
------	-----	-------	-------	-------	-------	--------	-------

## 加熱後収縮率

5	MD方向	(%)	0.039	0.081	-0.022	0.016	-0.084	0.083
---	------	-----	-------	-------	--------	-------	--------	-------

	TD方向	(%)	0.058	0.110	-0.019	0.035	-0.062	0.090
--	------	-----	-------	-------	--------	-------	--------	-------

## カール

積層体	平ら	平ら	平ら	平ら	平ら	平ら	少し カール
-----	----	----	----	----	----	----	-----------

10	エッチング後 フィルム	平ら	平ら	平ら	平ら	平ら	少し カール
----	----------------	----	----	----	----	----	-----------

	加熱処理後 フィルム	平ら	平ら	平ら	平ら	平ら	鉛筆 状態
--	---------------	----	----	----	----	----	----------

注)鉛筆状態とは、カールして棒状に収縮した状態をいう

15

## 産業上の利用可能性

本発明に係る新規なポリイミド共重合体を金属箔上に積層させた金属積層体は、ポリイミド共重合体の線膨張係数が小さいため、温度変化に対してカール、ねじれ、そり等を生ずるカール性が小さく、また十分な

20 接着力および熱的寸法安定性を有し、しかも吸水率も低いので、高寸法安定性が要求される微細フレキシブルプリント基板として好適に使用することができる。

25

その上、金属箔上に接着剤層を介せずに直接ポリイミド共重合体層を積層させて金属積層体を形成させるに際し、従来技術での如く複数層の

ポリイミド共重合体層を形成させる必要はなく、単一のポリイミド共重合体層を形成させるだけという簡便な方法で、所望の性質を有する金属

積層体を得ることができる。

## 請 求 の 範 囲

1. (A) イソプロピリデンビス(4-フェニレンオキシ-4-フタル酸)二酸無水物および(B) 3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物よりなる2種類のテトラカルボン酸二無水物と(C) 6-アミノ-2-(p-アミノフェニル)ベンズイミダゾールとの共重合体である新規ポリイミド共重合体。  
5
2. フィルム形成能を有する請求項1記載の新規ポリイミド共重合体。
3. (A)成分10~80モル%に対し(B)成分が90~20モル%の割合で2種類のテトラカルボン酸二無水物が用いられた請求項1記載の新規ポリイミド共重合体。  
10
4. 請求項3記載の新規ポリイミド共重合体から成形されたフィルム。
5. 金属箔上に請求項3記載の新規ポリイミド共重合体層を積層させた金属積層体。
6. フレキシブルプリント配線基板として用いられる請求項5記載の金属積層体。  
15
7. (A) イソプロピリデンビス(4-フェニレンオキシ-4-フタル酸)二酸無水物および(B) 3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物よりなる2種類のテトラカルボン酸二無水物と(C) 6-アミノ-2-(p-アミノフェニル)ベンズイミダゾールおよび(D) ビス(4-アミノフェニル)エーテル(D<sub>1</sub>)およびフェニレンジアミン(D<sub>2</sub>)の少なくとも1種よりなる2種類または3種類のジアミンとの共重合体である新規ポリイミド共重合体。  
20
8. フィルム形成能を有する請求項7記載の新規ポリイミド共重合体。
9. (A)成分10~80モル%に対し(B)成分が90~20モル%の割合で2種類のテトラカルボン酸二無水物が用いられ、(C)成分60モル%以上に対し(D<sub>1</sub>)成分が40モル%以下の割合でジアミンが用いられた請求項7記載の新規ポリイミド共重合体。  
25

10. (A)成分10～80モル％に対し(B)成分が90～20モル％の割合で2種類のテトラカルボン酸二無水物が用いられ、(C)成分20モル％以上に対し(D<sub>2</sub>)成分が80モル％以下の割合でジアミンが用いられた請求項7記載の新規ポリイミド共重合体。
- 5 11. 請求項9記載の新規ポリイミド共重合体から成形されたフィルム。
12. 請求項10記載の新規ポリイミド共重合体から成形されたフィルム。
13. 金属箔上に請求項9記載の新規ポリイミド共重合体層を積層させた金属積層体。
14. 金属箔上に請求項10記載の新規ポリイミド共重合体層を積層させた金属積層体。
- 10 15. フレキシブルプリント配線基板として用いられる請求項13記載の金属積層体。
16. フレキシブルプリント配線基板として用いられる請求項14記載の金属積層体。
- 15 17. (A) イソプロピリデンビス(4-フェニレンオキシ-4-フタル酸)二酸無水物および(B) 3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物よりなる2種類のテトラカルボン酸二無水物と(C) 6-アミノ-2-(p-アミノフェニル)ベンズイミダゾールよりなる1種類のジアミンまたはこれと(D) ビス(4-アミノフェニル)エーテル(D<sub>1</sub>)およびフェニレンジアミン
- 20 (D<sub>2</sub>)の少なくとも1種よりなる2種類または3種類のジアミンとを極性溶媒中で反応させ、そこに形成されたポリアミック酸の極性溶媒溶液を金属箔上に塗布し、溶媒を乾燥させた後、ポリイミド化反応温度に加熱することを特徴とするポリイミド共重合体積層金属積層体の製造法。